

je bei $\lambda = 262, 257$ und $248 \text{ m}\mu$. Die Extinktionswerte ϵ betragen beim Coniferylaldehyd und seinem Methoxymethyläther im mittleren Ultraviolett etwa das Dreifache derjenigen des Vanillins.

In Bezug auf das Absorptionsspektrum des Lignins seien diese kurzen Angaben noch durch die Bemerkung ergänzt, daß das Lignin-Spektrum, wie früher mitgeteilt⁴⁾, dem des Coniferylalkohols und einiger seiner Derivate ähnelt, nicht jedoch, wie aus dem Angeführten hervorgeht, dem des Coniferylaldehyds.

Wir haben uns weiter mit dem Studium der Polymerisation des Coniferylaldehyds und der Einwirkung von Sonnen- und ultraviolettem Licht auf ihn beschäftigt.

Über die Ergebnisse der hier angedeuteten Untersuchungen wird noch ausführlich berichtet werden.

114. Friedrich L. Hahn: Der Potentialgang bei Säure-Alkali-Titrationen und die Bestimmung von Reaktionskonstanten.

(Eingegangen am 29. Januar 1929.)

In früheren Mitteilungen¹⁾ wurde nachgewiesen, daß man bei potentiometrischen Titrierungen den Endpunkt auf Bruchteile eines Reagens-Zusatzes genau festlegen kann, und daß überdies die Größe der Potential-schritte am Umschlag Schlüsse auf die Äquivalenzkonzentration an freiem Reagens, also auf die Gleichgewichtskonstante der Titrierreaktion, ermöglicht. Hieraus hat sich ein Verfahren zur Bestimmung derartiger Konstanten entwickelt, das alle seither bekannten an Genauigkeit der Ergebnisse erreicht, an Einfachheit der Ausführung weit übertrifft. Vorzüglich anwendbar ist es zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten von Säuren und Basen; es erfordert zu seiner Durchführung nur etwa die gleiche Zeit und Mühe, wie eine Molekulargewichts-Bestimmung. Deshalb erscheint es durchaus möglich, diese Konstanten künftig allgemein zur Kennzeichnung organischer Stoffe heranzuziehen. Ebenso sind systematische Untersuchungen über die Veränderung dieser Konstanten durch bestimmte Substituenten jetzt leicht durchführbar geworden; um nur ein Beispiel zu erwähnen: die Bestimmung der Stärke von Carboxyl- und Phenol-gruppe in einer Oxy-benzoesäure läßt sich in einem Meßgang mühelos durchführen. Es erscheint deshalb angebracht, über die Grundlagen des Verfahrens hier kurz zu berichten.

Bei der potentiometrischen Analyse wird bekanntlich das Reagens in einzelnen Anteilen zugegeben und nach jedem Reagens-Zusatz, also an einer Reihe von Maßpunkten, das Potential einer in die Lösung tauchenden Elektrode gemessen. Die Größe der zwischen zwei Maßpunkten eintretenden Potential-Änderung, Potential-Schritt genannt, nimmt erst zu und nach Überschreitung des Äquivalenzpunktes wieder ab (alle Reagens-Zusätze seien gleich groß). Um die Lage des Äquivalenzpunktes innerhalb des Um-

⁴⁾ R. O. Herzog und A. Hillmer, l. c.

¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. **127**, 1 [1927], **133**, 390 [1928].

schlags-Maßteiles genauer festzulegen, um also den Zusammenhang zwischen dem Abstand der Maßpunkte vom Äquivalenzpunkt und den Potentialen der Maßpunkte möglichst klar zum Ausdruck zu bringen, ist es vorteilhaft, die übliche Fragestellung umzukehren. Wir fragen bei einer Titration nicht: Welches Reagens-Volumen (vom Beginn der Titration an gerechnet) und welches Potential (bezogen auf eine willkürliche Vergleichs-Elektrode) kennzeichnet den Äquivalenzpunkt? sondern: „Welche Volumen- und Potentialwerte entsprechen den einzelnen Maßpunkten, wenn Äquivalenz-Volumen und -Potential gleich Null gesetzt werden?“

Und allgemein: „Welches Potential ϵ gehört zu einer vorgegebenen Reagensmenge v , die über Äquivalenz zugesetzt ist?“ Oder umgekehrt: „Welches v ist nötig, um ein bestimmtes ϵ zu erreichen?“ Man beachte, daß für mangelndes Reagens v eine negative Zahl ist.

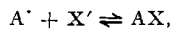
Ferner: Gleich große Reagensmengen haben verschiedene Wirkung je nach dem Lösungsvolumen, in das sie eingetragen werden. Man bezieht also die Reagens-Zusätze auf die Volumen-Einheit titrierter Lösung, so daß sie die Dimension einer Konzentration haben.

Bezeichnet man schließlich, um das Formelbild zu vereinfachen, die Konzentrationen der reagierenden Stoffe, etwa A' , X' , H' durch entsprechende kleine Buchstaben: a , x , h , so kann man die nötigen Formeln in wenigen Zeilen entwickeln, besonders wenn wir uns auf die Fälle beschränken, in denen Stoff und Reagens sich in Molarverhältnis 1:1 umsetzen.

Es spreche die Titrier-Elektrode konzentrations-richtig auf die Ionenart A' an, derart daß:

$$\epsilon - \epsilon_0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a}{a_0} = 58 \log \frac{a}{a_0} \text{ Millivolt ist}^2) \dots \dots \dots (1)$$

A' bilde mit X' ein schwer lösliches Salz AX :



dann ist²⁾:

$$a_0^2 = a_0 x_0 = ax = L, \text{ also } x = \frac{a_0^2}{a}.$$

Gibt man, vom Äquivalenzpunkt aus gerechnet, v an A' hinzu, so wird dieser Überschuß zu einem Teil verbraucht, um die Konzentration an A' von a_0 auf a zu erhöhen, zum andern wird er mit X' -Ionen zu ausfallendem AX zusammentreten, also die Konzentration an X' von x_0 auf x vermindern. Demnach ist:

$$v = a - a_0 + x_0 - x = a - \frac{a_0^2}{a} \text{ und} \\ v = \frac{a}{a_0} - \frac{a_0}{a} \dots \dots \dots (2)$$

Dies besagt: Mißt man die Reagens-Zusätze nicht in mmol.cm^{-3} , sondern wählt man als Einheit der Konzentration a_0 , die Umschlags-Konzentration an Reagens (wie dies auch die Definition $\epsilon_0 = 0$ verlangt), so erhält man für alle Titrationen die gleiche Volumen-Potentialkurve.

²⁾ Bei 20°, bei abweichender Temperatur also $58 \frac{T}{293}$.

³⁾ Der Einfluß der Aktivitäts-Koeffizienten wird für Säure-Alkali-Titrationen weiter unten behandelt; will man ihn hier berücksichtigen, so ist L durch L/fg zu ersetzen.

Und für die Umgebung des Äquivalenzpunktes gilt diese Formel auch dann, wenn es sich nicht um Fällungsreaktionen, sondern um beliebige andere handelt. Wir brauchen nur anzunehmen, die Menge an Reagens v , die unter oder über Äquivalenz vorhanden ist, sei klein gegenüber dem Gesamtverbrauch an Reagens v_0 , dann können wir im Gebiet $v_0 \pm v$ die Konzentration der bei der Titration entstehenden Stoffe als konstant ansehen, gerade wie vorher die Konzentration an undissoziiertem AX. Veränderlich ist hier wie dort die Konzentration an Stoff und an Reagens, und diese Veränderung in ihrer Abhängigkeit von v ist durch die abgeleitete Formel mathematisch erfassbar.

Bezeichnet man den potential-bestimmenden Quotienten $\frac{a_0}{a}$ mit p , so ergibt sich aus:

$$v = a_0 p - \frac{a_0}{p} \quad \text{und} \quad \epsilon = 58 \cdot \lg p$$

$$\frac{d\epsilon}{dv} = \frac{d\epsilon}{dp} \cdot \frac{dp}{dv} = \frac{58 \cdot 0.4343}{a_0 p + \frac{a_0}{p}}$$

und für den Potentialgradienten am Äquivalenzpunkt ($v = 0$; $p = 1$):

$$\left(\frac{d\epsilon}{dv}\right)_{v=0} = \frac{25.2}{2 a_0} = \frac{12.6}{a_0} \frac{\text{mvolt cm}^3}{\text{mmol}}$$

$\left(\frac{d\epsilon}{dv}\right)_{v=0}$ kann aber leicht bestimmt werden als der Wert, dem der Differenzenquotient $\frac{\Delta\epsilon_{\text{max}}}{\Delta v}$ bei ständiger Verkleinerung der Reagens-Zusätze zustrebt. Der Versuch oder eine einfache Überschlagsrechnung zeigen, daß der Grenzwert:

$$\lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{\Delta\epsilon_{\text{max}}}{\Delta v} = \left(\frac{d\epsilon}{dv}\right)_{v=0}$$

praktisch erreicht ist, wenn der größte Potentialschritt nur noch etwa 5 Millivolt beträgt.

Man findet daher:

$$a_0 = 12.6 \cdot \frac{\Delta v}{\Delta\epsilon_{\text{max}}} \dots \dots \dots (3)$$

Handelt es sich nicht um eine Niederschlags-Titration, sondern z. B. um das Gleichgewicht:



so ist in dem untersuchten Bereich $v_0 \pm v$ für $v \ll v_0$ $[\text{Cr}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = v_0$ zu setzen; dies ist aus den analytisch ermittelten Mengen bekannt.

$$[\text{Cr}^{2+}]_0 = [\text{Fe}^{3+}]_0 = a_0$$

wird durch die Potentialänderung ermittelt, somit ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion bestimmt:

$$K = \left(\frac{a_0}{v_0}\right)^2 = \left(\frac{12.6}{v_0} \cdot \frac{\Delta v}{\Delta\epsilon_{\text{max}}}\right)^2 \dots \dots \dots (4)$$

In dieses Bild fügen sich nun Säure-Base-Titrationsen nicht ohne weiteres ein. Potential-bestimmend ist der Quotient h/h_0 ; trotzdem aber kann h_0 nicht die Eigenschaft haben, Maßeinheit des Reagens-Zusatzes zu sein, denn trotz gleicher Wasserstoff-Ionen-Konzentration im Äquivalenzpunkt sind bei einer Titration NaOH — HCl nur sehr kleine Reagens-Zusätze erforderlich, um eine bestimmte Konzentrations-Änderung hervor-zubringen, bei der Titration $\text{NH}_4.\text{OH}$ -Essigsäure um ein Vielfaches größere.

Ferner: H' und OH' -Ionen reagieren zwar im Molarverhältnis 1:1, sind aber am Äquivalenzpunkt oftmals nicht in gleicher Konzentration vorhanden. Es fragt sich also, ob diese Titrationen überhaupt einem anderen Gesetz gehorchen, oder ob etwa irgendeine andere Konzentration c_0 als Maßeinheit des Reagens-Zusatzes angesehen werden kann, derart daß zwischen dem potential-bestimmenden Quotienten $p = h/h_0$ und dem Reagens-Überschuß v die Gleichung besteht $v = c_0 p - \frac{c_0}{p}$. Dies ist in der Tat der Fall und ermöglicht die Bestimmung von Dissoziationskonstanten.

Am Äquivalenzpunkt einer Säure-Base-Titration sind für $v \ll v_0$ im Bereich $v_0 \pm v$ die Konzentrationen an Säure-Ion und Basen-Ion, si und bi , als konstant anzusehen, veränderlich sind die Konzentrationen an H' und OH' , an undissoziierter Säure und Base: h , oh , s und b .

Aus der Elektronneutralität der Lösung $si_0 + oh_0 = bi_0 + h_0$ und

$$si_0 + s_0 = v_0 = bi_0 + b_0 \text{ folgt:} \\ s_0 = b_0 + oh_0 - h_0 \quad \dots \quad (5)$$

Aus $h \cdot oh = Kw = h_0 \cdot oh_0$

$$oh = \frac{h_0}{h} \cdot oh_0 \quad \dots \quad (6)$$

$$\text{Aus } \frac{Kw}{Kb} = \frac{h_0 \cdot b_0}{bi_0} = \frac{h \cdot b}{bi} = \frac{h \cdot b}{bi_0} \quad (v \ll v_0)$$

$$b = \frac{h_0}{h} b_0 \quad \dots \quad (7)$$

$$\text{Aus } Ks = \frac{h_0 \cdot si_0}{s_0} = \frac{h \cdot si}{s} = \frac{h si_0}{s} \quad (v \ll v_0)$$

$$s = \frac{h}{h_0} s_0 = \frac{h}{h_0} (b_0 + oh_0) - h \quad \dots \quad (8)$$

Ein Säure-Zusatz über Äquivalenz wird die HS -Moleküle und die H' -Ionen vermehren und die BOH -Moleküle und die OH' -Ionen vermindern, indem ein Teil der neu hinzukommenden H' -Ionen nach den Gleichgewichten $BOH + H' \rightleftharpoons B' + H_2O$ bzw. $OH' + H' \rightleftharpoons H_2O$ weiterreagiert.

Es ist also:

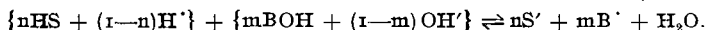
$$v = h - h_0 + s - s_0 + b_0 - b + oh_0 - oh \quad \dots \quad (9)$$

Setzt man hierin die Werte aus den Gleichungen 5—8 ein, so ergibt sich:

$$v = \frac{h}{h_0} (b_0 + oh_0) - \frac{h_0}{h} (b_0 + oh_0), \quad \dots \quad (10a)$$

$$v = \frac{oh}{oh_0} (s_0 + h_0) - \frac{oh_0}{oh} (s_0 + h_0), \quad \dots \quad (10b) \\ = \frac{h_0}{h} (b_0 + oh_0) - \frac{h}{h_0} (b_0 + oh_0);$$

findet man in völlig entsprechender Ableitung für Überschuß an Lauge oder Mangel an Säure. Formal bedeutet dieses Ergebnis, daß man das Titrations-Gleichgewicht $A' + X' \rightleftharpoons AX$ bei Säure-Base-Titrationen in der Form schreiben kann (n und $m < 1$):



Es reagieren also Gemische von HS -Molekülen und H' -Ionen einerseits, BOH -Molekülen und OH' -Ionen andererseits so miteinander, daß sie sich im Summen-Verhältnis 1:1 umsetzen und am Äquivalenzpunkt in gleicher Konzentration vorhanden sind; diese Konzentration ist durch die Bestimmung des Potential-Gradienten erfassbar.

Es läßt sich nun leicht zeigen, daß in allen praktisch in Betracht kommenden Fällen entweder $oh_0 \ll b_0$ oder $h_0 \ll s_0$ oder umgekehrt $b_0 \ll oh_0$ oder $s_0 \ll h_0$ ist. Daher kann der Hydrolysegrad (b_0 oder s_0) oder die Wasserstoffzahl (h_0 bzw. oh_0) in der eben austitrierten Lösung der Säure oder Base bestimmt werden, also auch die Dissoziationskonstante. Mißt man den Potential-Gradienten am ersten und am zweiten Äquivalenzpunkt einer zweiwertigen Säure oder Base, oder bei einem Ampholyten einmal am Äquivalenzpunkt, dann nach Zusatz von 1 Mol starker Säure oder Base, so kann man beide Konstanten ermitteln.

Es ist im allgemeinen nicht nötig, erst die Konzentration und dann damit die Konstante zu errechnen, weil man fast immer die Konzentration des Hydrolyseproduktes neben der Salz-Konzentration als Summanden vernachlässigen, also die analytisch bestimmbare Salz-Konzentration unmittelbar als Ionen-Konzentration in die Formeln zur Berechnung der Dissoziationskonstanten einsetzen kann⁴⁾; dies ist das v_0 der folgenden Formeln. Nur bei beträchtlicher Hydrolyse muß man zunächst nach Formel 3 $c_0 = 12.6 \frac{\Delta v}{\Delta \epsilon} \dots$ errechnen und nun mit dem Wert $v_0 - c_0$ an Stelle von v_0 in die Formeln eingehen.

Formeln:

I. Schwache Säure mit Natronlauge / Base mit Salzsäure gemessen. $c_0 = \begin{cases} s_0 \\ b_0 \end{cases}$

$$K = \frac{K_w \cdot v_0}{c_0^2} = 6.3 \cdot 10^{-17} v_0 \left(\frac{\Delta \epsilon}{\Delta v} \right)^2 [K_w \cdot 10^{14}] \left[\frac{293}{T} \right]^2 \quad 5)$$

II. Zweiwertige Säure oder Base.

K_2 aus der Messung am zweiten Äquivalenzpunkt wie unter I. — Die auf den ersten Wendepunkt bezüglichen Größen sind überstrichen: $\bar{c}_0 = \bar{s}_0$ bzw. \bar{b}_0

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\bar{v}_0^2}{c_0^2} = 6.3 \cdot 10^{-3} \bar{v}_0^2 \left(\frac{\bar{\Delta \epsilon}}{\Delta v} \right)^2 \left[\frac{293}{T} \right]^2$$

$$K_2 = 4 \cdot 10^{-19} v_0 \bar{v}_0^2 \left(\frac{\Delta \epsilon}{\Delta v} \cdot \frac{\bar{\Delta \epsilon}}{\Delta v} \right)^2 [K_w \cdot 10^{14}] \left[\frac{293}{T} \right]^4$$

III. Ampholyt + 1 Mol. starke Säure (Lauge). $c_0 = h_0$ (bzw. oh_0).
Bestimmt wird $Q = K_b : K_a$ (bzw. $K_a : K_b$).

$$Q = \frac{4 K_w v_0^2}{c_0^4} = 1.6 \cdot 10^{-18} v_0^2 \left(\frac{\Delta \epsilon}{\Delta v} \right)^4 [K_w \cdot 10^{14}] \left[\frac{293}{T} \right]^4$$

Ampholyt am Äquivalenzpunkt. $\bar{c}_0 = \bar{s}_0$ ($K_a < K_b$) = b_0 ($K_a > K_b$).

$$K_a \cdot K_b = K_w \left(\frac{\bar{v}_0}{c_0} \right)^2 = 6.3 \cdot 10^{-17} \bar{v}_0^2 \left(\frac{\bar{\Delta \epsilon}}{\Delta v} \right)^2 [K_w \cdot 10^{14}] \left[\frac{293}{T} \right]^2$$

Einfluß der Aktivitätskoeffizienten.

In den vorstehend abgeleiteten Formeln ist außer acht gelassen, daß die Umsetzungsformel (Gleichung 9) sich auf Ionen-Konzentrationen bezieht,

4) Bedingung für si_0 : $s_0 \geq 100$ ist $v_0 K_a \geq 10^{-10}$.

5) Die in eckigen Klammern beigefügten Ausdrücke sind Korrekturen für eine von 20° merklich abweichende Versuchs-Temperatur.

während in die Massenwirkungs-Gleichungen Ionen-Aktivitäten eingehen⁶⁾. Berücksichtigt man dies, so findet man, daß in Wirklichkeit bestimmt werden:

I. Bei einer einwertigen Säure (Base):

$$K_a \cdot \frac{f_{oh}}{f_{si}} \text{ bzw. } K_b \cdot \frac{f_b}{f_{bi}}$$

IIa). Bei einer äquimolaren Mischung zweier Säuren (Basen), wenn K_1 und f_1 zur stärkeren, K_2 und f_2 zur schwächeren gehören:

$$\frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{f_2}{f_1} \text{ und } K_2 \cdot \frac{f_{oh}}{f_2} \left(\text{bzw. } K_2 \frac{f_b}{f_2} \right).$$

b) Bei einer zweiwertigen Säure (Base):

$$\frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{f_2}{f_1^2} \text{ und } K_2 \cdot \frac{f_{oh} \cdot f_1}{f_2} \left(K_2 \frac{f_b \cdot f_1}{f_2} \right).$$

III. Beim Ampholyten:

$$\frac{K_a \cdot K_b}{f_{si} \cdot f_{bi}} \text{ und } \frac{K_a}{K_b} \cdot \frac{f_{bi}}{f_{si}}$$

In die Formeln unter I, IIa und die zweite Formel unter III gehen also nur Quotienten aus Aktivitätskoeffizienten ein; mißt man dagegen die Wasserstoff-Ionen-Aktivität eines äquimolaren Gemenges aus Säure und Salz ($s = si$), so wird K/f_{si} bestimmt, was eine wesentlich stärkere Unsicherheit bedeutet. Es ergibt sich ferner jetzt eine Möglichkeit zu prüfen, ob die Aktivitätskoeffizienten „konkurrierender“ Ionen (OH' und S' usw.) durch Veränderung der ionalen Gesamtkonzentration gleichmäßig oder verschieden stark beeinflußt werden.

Erreichbare Genauigkeit.

Ähnliches wie für den Einfluß der Aktivitätskoeffizienten gilt auch von verschiedenen Fehlerquellen, deren Einfluß bisher nicht ganz leicht experimentell vermeiden und nicht völlig in seiner Wirkung abgeschätzt werden konnte; Fehler in der Zusammensetzung der Normal-Elektrode, Diffusions- oder Strömungspotentiale, Verunreinigung durch kleinste Mengen fremder Elektrolyte (bei Leitfähigkeitsmessungen) bewirkten bisher im Ergebnis Fehler, die in einer bestimmten Richtung liegen, ohne daß sie sich durch starkes Schwanken der Einzelwerte zu verraten brauchen. Von derartigen Fehlerquellen ist das neue Meßverfahren frei, denn sie alle beeinflussen nicht die Größe der Potentialänderung, solange sie nur während der kurzen Zeit einer Messung konstant bleiben; und das ist leicht zu erreichen. Da ferner stets abwechselnd durch Titrieren mit Reagens und Zurücktitrieren mit Stoff gemessen wird, müßte sich eine fortschreitende Veränderung durch auffällige Abweichungen zwischen diesen beiden Wegen verraten. Bezeichnend für die hierdurch erreichbaren Vorteile ist, daß die Potentiale an einer Tauch-Elektrode gemessen werden konnten, die ständig von einem mäßigen Wasserstoffstrom durchströmt war; wenige Minuten nach jedem Reagens-Zusatz war das Potential der Elektrode neu eingestellt derart, daß beim Verstellen des Kompensators und neuer Einstellung mit einer Abweichung von ± 0.1 Millivolt wieder der gleiche Wert gefunden

⁶⁾ Daß nicht h , sondern $h \cdot f_h$ gemessen wird, ist bedeutungslos, da der Koeffizient bei der Bildung des Quotienten herausfällt.

wurde. Da es trotz sorgfältigster Bereitung des verwendeten Wasserstoffs⁷⁾ immerhin möglich ist, daß er noch geringe Spuren von Luft enthielt, könnte eine in dieser Weise gemessene Wasserstoff-Ionen-Aktivität fehlerhaft sein; die gemessene Aktivitätsänderung ist es sicher nicht. Im Gegenteil, sie dürfte wesentlich genauer bestimmt sein, als wenn man in der üblichen Weise den Gasstrom abstellt und dann Einstellung konstanten Potentials abwartet, ein Verfahren, das überdies das Vielfache an Zeit erfordern würde.

Diesen Vorteilen gegenüber fällt es kaum ins Gewicht, daß die „nicht gerichtete“ Unsicherheit der Einzelmessung etwa $\pm 10\%$ beträgt, weil Potentialschritte von ungefähr 5 Millivolt auf ± 0.1 Millivolt gemessen werden, die Summe aller übrigen Fehler-Möglichkeiten etwa ebensoviel ausmacht⁸⁾, c_0 also mit einer Unsicherheit von rund 5% und K wegen der Abhängigkeit von c_0^2 mit der doppelten behaftet ist. Es stört um so weniger, als die Einzelmessung nur wenig Zeit beansprucht, so daß die Sicherheit des Ergebnisses durch Mittelbildung aus größeren Meßreihen weitgehend gesteigert werden kann.

Größer ist die Unsicherheit der Werte, in die höhere Potenzen von c_0 eingehen oder Fehler zweier Messungen; sie beträgt bei zweiwertigen Säuren oder Basen für $K_1 \pm 20\%$ bei Ampholyten für K_a und $K_b \pm 30\%$. Bemerkenswert ist, daß bei zweiwertigen Säuren oder Basen $K_1:K_2$, bei Ampholyten $K_a \cdot K_b$ nur mit dem Fehler der Einzelmessung $\pm 10\%$ behaftet ist; die Unsicherheit der Einzelkonstanten beruht bei Ampholyten vor allem auf dem großen Fehler der Bestimmung von $K_a:K_b$. Dieser Wert aber läßt sich dadurch sichern, daß man den Potentialgang an einer Normal-Elektrode (statt einer Elektrode konstanten, aber unbekanntes Potentials) aufnimmt und zugleich mit der Änderung die Wasserstoffzahl am Äquivalenzpunkt bestimmt.

Daß der Quotient zweier Säure-Konstanten leicht und genau bestimmbar ist, bringt Vorteile bei der Messung mäßig starker Säuren mit sich, wie z. B. Essigsäure. Hier sind für Potentialschritte von 5 Millivolt sehr kleine Reagens-Zusätze erforderlich, die Einzelwerte schwanken stark⁹⁾, und das Mittel läßt die Konstante zu niedrig erscheinen. Mißt man aber ein äquimolares Gemisch von Essigsäure und Phenol (Phenol allein läßt sich sehr gut bestimmen), so bekommt man wenig schwankende und mit den bekannten gut übereinstimmende Werte für Essigsäure.

Grenzen der Anwendbarkeit.

Grundlage aller Berechnungen war: Für $\Delta_0 = 5$ Millivolt ist $\Delta v \ll V_0$. Es darf also der zum Hervorbringen von 5 Millivolt Potentialänderung

⁷⁾ Er wurde im Kippschen Apparat entwickelt, wie üblich gewaschen und ganz langsam durch ein elektrisch geheiztes Rohr mit Platin-Asbest in eine kleine Druckflasche über verd. Natronlauge geleitet, so daß bei lebhafter Gasentnahme während der Messung sich der Vorrat in den Ruhepausen stets ergänzte.

⁸⁾ Δv und v_0 können mit Wägebüretten auf weniger als 0.1% genau gemessen werden.

⁹⁾ Vermutlich der Einfluß von Adsorptions- und Austausch-Erscheinungen (an den Gefäßwänden). Daß diese den Potentialgang abflachen müssen, ist in der ersten, eingangs erwähnten Arbeit erörtert und bald darauf von Lange und Schwartz, Ztschr. physikal. Chem. **129**, 111 [1927], nachgewiesen worden.

nötige Reagens-Zusatz nur einen kleinen Bruchteil, etwa $\frac{1}{100}$, des Gesamtverbrauches an Reagens betragen. Bei der Durchführung einer Messung ist sofort zu erkennen, ob sie dieser Bedingung entspricht. Um eine allgemeine Übersicht über die Anwendungsgrenzen zu haben, setzt man $\Delta_s = 5$ und $v_0 : \Delta_v \cong 10$ in die oben gegebenen Formeln ein; es ergibt sich:

$$\text{I. } K \cong \frac{1.6}{v_0} \cdot 10^{-11}.$$

$$\text{II. } \frac{K_1}{K_2} \cong 1.6 \cdot 10^3 \text{ (bzw. } \frac{K_1}{K_2} \cong 100, \text{ falls nur } K_2 \text{ gemessen werden soll).}$$

$$K_2 \cong \frac{10^{-12}}{v_0} \text{ falls nur } \frac{K_1}{K_2} \text{ bestimmt werden soll.}$$

$$K_2 \cong \frac{1.6}{v_0} \cdot 10^{-11} \text{ für die Bestimmung von } K_2.$$

$$\text{III. } \frac{10^{-7}}{v_0^2} \cong \frac{K_a}{K_b} \cong v_0^2 \cdot 10^7.$$

$$K_a \cdot K_b \cong 1.6 \cdot 10^{-11}.$$

Dieses sind die Bedingungen dafür, daß in der angegebenen Weise c_0 bestimmt werden kann; in den Formeln für die Konstanten stecken dann noch die allgemein üblichen, vereinfachenden Annahmen, wie z. B. $b_0 \ll b_0'$ (vergl. oben S. 731) oder beim Ampholyten, daß $|h_0 - oh_0| \ll s_0$ gesetzt werden kann; Bedingung hierfür wäre $\frac{s_0}{|h_0 - oh_0|} = \frac{v_0}{|K_a - K_b|} \cong 100$; ist sie nicht erfüllt, so muß man auch hier durch stufenweises Rechnen das Ergebnis korrigieren.

Messungen.

Die Potentiale wurden gegen eine Hilfs-Elektrode ($\text{Ag}/\text{AgCl} - \text{K}_2\text{SO}_4$) durch Gegenschalten gemessen; zum Abgleichen diente ein Doppel-Kurbelrheostat der Firma Hartmann & Braun, der 4 Dekaden umfaßt, also $\frac{1}{10000}$ der angelegten Spannung zu messen gestattet. An seine Enden wurde durch Halbieren der Spannung eines Bleisammlers rund 1 Volt angelegt, so daß auf 0.1 Millivolt genau gemessen werden konnte. Der Wert eines Kompensator-Teiles wurde vor und nach jeder Meßreihe durch Abgleichen eines Normal-Elementes bestimmt. Als Null-Instrument diente ein Drehspulzeiger-Galvanometer der gleichen Firma mit einer Empfindlichkeit von 4.5×10^{-8} Ampère je Skalenteil, so daß bei einem Widerstand von 2000 Ohm 0.1 Millivolt rund einem Skalenteil entsprach; solange noch nicht voll kompensiert war, wurde durch einen Vorschalt-Widerstand der Ausschlag in mäßigen Grenzen gehalten. Die Änderung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration wurde an der Wasserstoff-Elektrode oder, bei Wendepunkten im neutralen oder sauren Gebiet, mit gleich gutem Erfolg an der Chinhydron-Elektrode gemessen. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung und die gesamten Meßreihen wird Hr. cand. phil. nat. Klockmann in seiner Dissertation wiedergeben; es wurden Pyridin, Chinolin, Anilin, Essigsäure, Phenol, Borsäure gemessen¹⁰⁾. Die gefundenen Zahlen stimmen vorzüglich mit den bekannten überein. Hier sei als Beleg nur eine Meßreihe vom Pyridin

¹⁰⁾ Anmerk. bei der Korrektur: Ferner die dimolekulare Kieselsäure nach Willstätter. $K_s = 2.3 \cdot 10^{-11}$.

mit den vollständigen Zahlen der beiden ersten Einzelmessungen und die graphische Auftragung der Pyridin-Messungen bei verschiedenen Temperaturen angeführt.

Messung von Pyridin mit HCl bei 20° ($\pm 0.2^\circ$).

$$F_{\text{HCl}} = 0.1017 \cdot n.$$

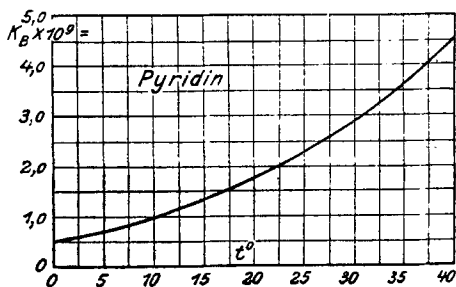
$$F_{\text{Py}} = 0.0989 \cdot n.$$

Vorgelegt wurden:

a) 40.0 ccm HCl

b) 42.0 ccm Pyridin.

| Pyridin ccm | Kompensator | Änderung | HCl ccm | Kompensator | Änderung |
|----------------|-------------|----------|------------|-------------|----------|
| 40.0 | 4510 | 20 | 40.0 | 5014 | 23 |
| 1 | 4530 | 19 | 1 | 4991 | 22 |
| 2 | 4549 | 23 | 2 | 4969 | 24 |
| 3 | 4572 | 26 | 3 | 4945 | 28 |
| 4 | 4598 | 26 | 4 | 4917 | 26 |
| 5 | 4624 | 23 | 5 | 4891 | 30 |
| 6 | 4647 | 27 | 6 | 4861 | 28 |
| 7 | 4674 | 29 | 7 | 4833 | 31 |
| 8 | 4705 | 31 | 8 | 4802 | 32 |
| 9 | 4736 | 29 | 9 | 4770 | 29 |
| 41.0 | 4765 | 28 | 41.0 | 4741 | 27 |
| 1 | 4793 | 30 | 1 | 4714 | 28 |
| 2 | 4823 | 29 | 2 | 4686 | 26 |
| 3 | 4852 | 28 | 3 | 4660 | 26 |
| 4 | 4880 | 26 | 4 | 4634 | 28 |
| 5 | 4906 | 23 | 5 | 4606 | 25 |
| 6 | 4929 | 24 | 6 | 4581 | |
| 7 | 4953 | 19 | | | |
| 8 | 4972 | 21 | | | |
| 9 | 4993 | 21 | | | |
| 42.0 | 5014 | | | | |



Temperatur-Gang der Dissoziationskonstante des Pyridins.

Der Gehalt der Pyridin-Lösung kann entweder durch besondere Titrations mit größeren Reagens-Zusätzen ermittelt werden, oder indem man, wie in der Tabelle angedeutet, eine größere Anzahl der kleinen Maßteile zusammenfaßt, so daß nun die Lage des größten Potentialschrittes erkennbar wird.

Meßreihe: Pyridin mit HCl bei 20°.

$$F_{\text{HCl}} = 0.1017 \cdot n.$$

| Messung | Vorgelegt | | Verbraucht | | ccm End- volumen V | F_{Py} | Komen- sator- Änderung D | $K_{\text{Py}} \times 10^9$ | |
|-------------------------------|-----------|------|------------|------|-----------------------------|-----------------|-----------------------------------|-----------------------------|------|
| | HCl | Py | Py | HCl | | | | | |
| a | 40.0 | — | 41.0 | — | 81.0 | 0.0992 | 31 | 1.65 | |
| b | — | 42.0 | — | 40.8 | 82.8 | 988 | 32 | 1.74 | |
| c | 41.6 | — | 42.7 | — | 84.3 | 991 | 30 | 1.68 | |
| d | — | 43.4 | — | 42.3 | 85.7 | 991 | 32 | 1.87 | |
| e | 42.8 | — | 44.0 | — | 86.8 | 989 | 29 | 1.66 | |
| f | — | 42.0 | — | 40.7 | 82.7 | 986 | 35 | 2.08 | |
| g | 41.5 | — | 42.8 | — | 84.3 | 986 | 30 | 1.68 | |
| h | — | 43.5 | — | 42.3 | 85.8 | 989 | 32 | 1.87 | |
| i | 43.1 | — | 44.2 | — | 87.3 | 992 | 29 | 1.68 | |
| k | — | 45.0 | — | 43.7 | 88.7 | 988 | 32 | 2.00 | |
| Mittel: 0.0989 ¹¹⁾ | | | | | | | | 1.79 | 0.03 |

Normal-Element: 1018.3 Millivolt = 10475 Teile.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Beschaffung der erforderlichen Apparatur bestens gedankt.

115. L. Szegö: Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und Konstitution von Azo- und Azoxyverbindungen.

[Aus d. Istituto di chimica R. Università Milano.]

(Eingegangen am 31. Januar 1929.)

In Fortsetzung der in diesen Berichten¹⁾ mitgeteilten Versuchsreihe, welche die Unterschiede in den Spektren der durch die Stellung des Sauerstoffes in asymmetrischen Azoxyverbindungen hervorgehobenen Isomeren festzustellen bezweckte, habe ich nun weitere Isomerenpaare im ultravioletten Teil des Spektrums untersucht. Insbesondere beabsichtige ich, das Problem zu lösen, das sich mir durch den Umstand stellte, daß gewisse Isomeren äußerst starke Unterschiede, sowohl in Gestalt der Absorptionskurven, als auch in der Lage der Bandenmaxima aufwiesen, während bei anderen fast gar kein Unterschied festzustellen war. Die seinerzeit aufgestellte Hypothese, wonach der Sauerstoff der Azoxygruppe, je nachdem er sich zu dem substituierten Benzolkern näher oder weiter befindet, die durch die Substitution bedingten optischen Veränderungen abzuschwächen vermag oder nicht, sollte ebenfalls näher geprüft werden.

¹¹⁾ Eine Unsicherheit im Faktor der gemessenen Lösung fällt aus dem Mittel zweier auf einander folgender Messungen heraus. Dies ist wichtig bei der Borsäure, wo die Titrierung der reinen Lösung einen etwas höheren Gehalt ergibt, als die Einwage oder die Titrierung mit Mannit-Zusatz. (Erich Müller, Die elektrometr. Maßanalyse, 3. Aufl., S. 215/216; durch eigene Versuche, trotz carbonat-freier Lösung, bestätigt.)

¹⁾ B. 61, 2087 [1928].